

硫/介孔碳复合正极材料的制备与表征

张文华, 陈 瑶, 艾新平*, 曹余良

(武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 以经加热处理的单质硫与由模板法制备的介孔碳合成一种硫/介孔碳复合材料(S/C). 结构和电化学性能测试表明, 介孔碳能有效提高硫电极的电化学反应活性、限制硫电极中间产物在电解液中的溶解流失, 从而使 S/C 复合电极具有高的比容量、良好的倍率放电性能和稳定的循环性能. 在 800 mA/g 的高电流密度下, 硫电极的首周放电比容量达到 1234 mAh/g; 循环 100 周后, 比容量仍保持在 800 mAh/g 以上.

关键词: 锂硫二次电池; 介孔碳; S/C 复合正极材料; 循环稳定性

中图分类号: O646.21; TM911

文献标识码: A

硫电极具有高的理论比容量(1675 mAh/g), 以及资源丰富、价格低廉、与环境友好等优点^[1], 是一种极具应用前景的锂二次电池正极材料. 然而, 由于单质硫的电子导电性差以及在常有机电解液中存在中间产物的溶解流失^[2], 导致硫电极的电化学活性和循环稳定性差, 限制了其实际应用. 为解决硫电极的上述问题, 近年来人们进行了广泛探索, 包括优化电解液组成、采用室温离子液体电解质阻止中间产物的溶解流失^[3-4], 制备导电聚合物/硫复合材料和硫/碳复合材料以期提高硫电极的电化学活性和循环稳定性等^[5-8].

鉴于介孔碳具有良好的电子导电性、高的比表面和丰富的纳米孔结构、强的吸附能力, 本工作提出了采用介孔碳材料作为单质硫载体制备 S/C 复合电极, 以望有效提高硫电极电化学活性和循环稳定性.

1 实验部分

1.1 介孔碳的制备与表征

参考文献[9]、[10], 采用模板对映法制备介孔碳. 首先, 以三嵌段共聚物 P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, $M_n = 5800$, Aldrich 公司) 为模板, 正硅酸四乙酯 (TEOS, A. R) 为硅源, 1, 3, 5-三甲苯 (TMB, C. P) 为共溶剂在酸性条件下水热合成介孔二氧化硅 (SBA-15). 步骤为: 将 4 g P123 和 4 g TMB 溶于 150 g 1.6 mol/L 的 HCl 溶液中, 40 °C 下磁力搅拌

溶解 2 h 后, 向溶液逐滴加入 11.4 g TEOS. 继续搅拌 20 h 后, 于高压水热反应釜中 100 °C 下晶化 48 h, 过滤洗涤干燥. 将干燥产物于 550 °C 煅烧 5 h, 去除二氧化硅中的高分子物质, 得到介孔的二氧化硅材料 SBA-15.

另以 SBA-15 为模板, 蔗糖为碳源制备介孔碳材料. 步骤为: 将 1.25 g 蔗糖溶解于 5 g 蒸馏水中, 加入 1 g 介孔二氧化硅模板剂后, 缓慢滴加 0.14 g 浓硫酸. 超声混合均匀, 于 100 °C 下碳化 6 h, 160 °C 温度下碳化 6 h; 另将 0.75 g 蔗糖溶于 5 g 蒸馏水, 加到上述产物中, 缓慢滴加 0.7 g 浓硫酸. 超声混合均匀后, 于 100 °C 下碳化 6 h, 之后在 160 °C 下继续碳化 6 h, 得到初步的碳化产物; 将初步碳化产物转移至管式炉中, 在氮气气氛的保护下于 850 °C 下高温碳化 5 h; 将高温碳化产物置于溶有氢氧化钠的水和乙醇的混合溶液中, 80 °C 下回流 12 h, 以除去碳中的二氧化硅模板剂. 干燥后得到介孔碳材料.

使用 ASAP 2002-M 型全自动比表面物理吸附仪 (美国 Micro meritics 公司) 测定 77K 下 N_2 在介孔碳上的吸附-脱附等温线. 小角 X-射线衍射法表征 SBA-15 和介孔碳的结构, 仪器为 D8 ADVANCE X-射线衍射仪.

1.2 硫/碳复合材料的制备与电化学性能测试

收稿日期: 2009-10-27, 修订日期: 2009-12-06 * 通讯作者, Tel: (86-27) 68754526, E-mail: xpai@whu.edu.cn

国家 973 计划 (No. 2009CB220100) 资助

将制得的介孔碳与升华硫按质量比 3: 7 混合后,置于 QM-3A 高速振摆球磨机内球磨 10 h. 取出后压片,于 150 ℃ 下加热 10 h;再于 300 ℃ 下加热 2 h,冷却粉碎后,即为样品 S/C 复合材料. 其中,硫的含量为 48.11% (by mass).

按质量比 8.5: 0.5: 1 分别称取复合材料、乙炔黑和聚四氟乙烯,混合均匀后加入适量异丙醇调浆,并碾压成厚度约为 0.1 mm 的薄膜. 膜片于 80 ℃ 下真空干燥 2 h 后,截取面积约 2 cm² 的圆片,滚压在铝网集流体上作为电池正极.

以上述膜片为正极、金属锂片作为负极、聚丙烯微孔膜为隔膜,电解液为溶有 1 mol/L LiTFSI 的 DME/DOX (4: 1 by Vol.) 溶液,在充满干燥空气的手套箱中组装 2016 型扣式电池.

使用 CT2001A 型电池测试仪(武汉 LAND 公司)测试扣式电池的充放电性能,电流密度 800 mA/g,充放电电压区间 1.0 ~ 3.0 V.

2 结果与讨论

2.1 介孔碳的结构

参考文献 [9, 11] 所述方法,在模板剂 SBA-45 的形成过程中,加入了一定量的 1,3,5-三甲苯(TMB)作为共溶剂,以增大模板剂的孔径,降低其规整性. 图 1 给出所制备的介孔二氧化硅 SBA-45 模板和介孔碳的小角 XRD 衍射图谱. 根据有关文献报道^[9],结构规则的介孔二氧化硅在 0.93°、1.55°和 1.77°处应分别出现与其 (100)、(110) 和 (200) 晶面对应的 3 个特征衍射峰,但在图 1 中,不论是介孔二氧化硅(a) 或者介孔碳(b),其衍射谱线均没有出现上述 3 个特征射峰. 说明该合成的

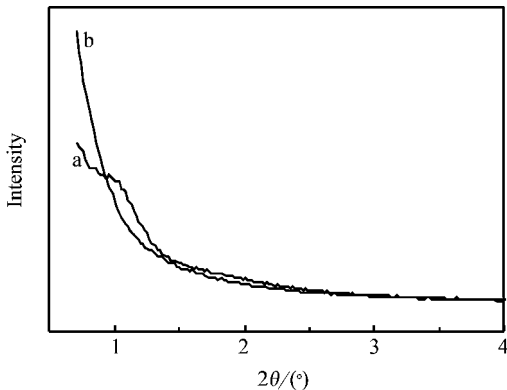


图 1 介孔二氧化硅(a)和介孔碳(b)的 XRD 衍射图谱
Fig. 1 XRD patterns of the mesoporous silica SBA-45 (a) and mesoporous carbon (b)

模板剂 SBA-45 和介孔碳均不具备规整结构. 与常规模板法制备的孔径小、管道长且规则的介孔碳^[9]相比,更有利于硫的渗入.

图 2 为氮在介孔碳上的吸附-脱附等温线. 图中显示,在较高的相对压力处有一个明显的 H1 型滞后环,呈现典型的介孔吸附特征,表明样品具有丰富的介孔结构. 图 3 为介孔碳的孔径分布曲线. 可以看出,介孔碳的孔径最可几分布在 50 nm 左右. 经计算,该介孔碳的比表面积为 975.4 m²/g,中孔孔容为 1.26 cm³/g,微孔孔容为 0.12 cm³/g,中孔平均孔径为 51.6 nm.

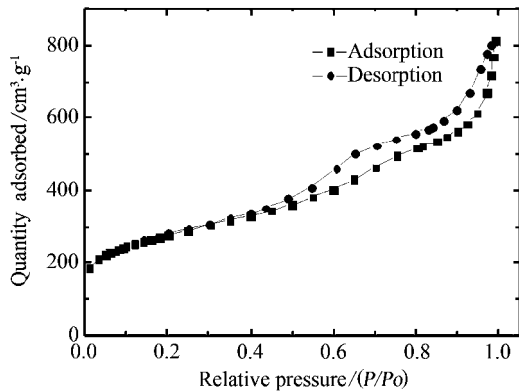


图 2 氮在介孔碳的吸附-脱附等温线
Fig. 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms at mesoporous carbon 77 K

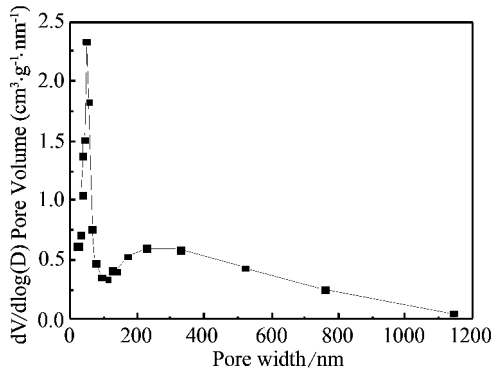


图 3 介孔碳的孔径分布曲线
Fig. 3 Pore size distributions curve of the mesoporous carbon

2.2 复合材料的电化学性能

图 4 为 S/C 复合材料在 800 mA/g 电流密度下的首周充放电曲线. 如图可见,首周放电出现了 3 个明显的电压平台. 其中 2.3 V、2.1 V 处的电压平台与文献报道相符^[12],分别对应于 S₈ 向多硫离

子 Li_2S_x^- 的转化 ($x = 4 \sim 5$) 和多硫离子向 Li_2S_2 、 Li_2S 的进一步还原^[13-14]. 1.9 V 处的电压平台和之后的放电过程则可能是分布于介孔孔道较深处和少量微孔中的单质硫的还原. 由于 Li^+ 在孔中的扩散相对困难, 增加了反应极化, 使电压平台有一定程度的降低. 在随后的充电过程中, 平台稳定在 2.3 ~ 2.4 V. 图中数据显示, 复合电极表现出非常高的电化学活性, 首周放电比容量为 1234 mAh/g, 充电比容量为 1354 mAh/g.

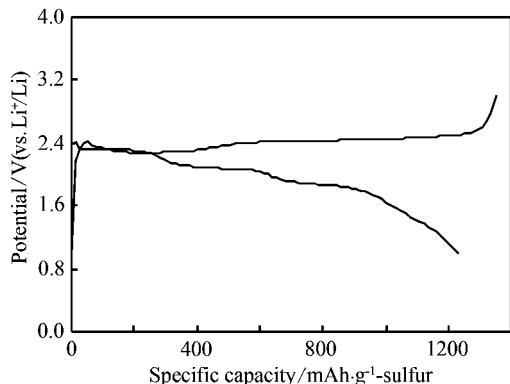


图 4 S/C 复合电极在 800 mA/g 电流密度下的首周充放电曲线

Fig. 4 The first charge/discharge curves of S/C composite electrode at current density of 800 mA/g

图 5 给出了复合电极在 800 mA/g 电流密度下的充放电效率. 可以看出, 第 1 周充放电效率为 92%. 之后, 随着循环的进行效率逐渐降低, 第 5 周时下降至 76%. 6 周后随循环周次的增加, 效率又逐渐回升, 23 周后效率上升至接近 100%, 并在后

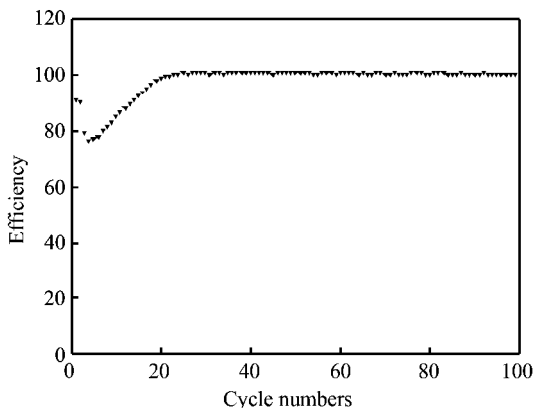


图 5 S/C 复合电极在 800 mA/g 电流密度下的充放电效率

Fig. 5 Charge-discharge efficiency of the S/C composite electrode at current density of 800 mA/g

续循环中始终保持在高效率状态. 出现这一现象的可能原因是: S/C 复合材料中, 介孔碳的外表面不可避免地存在少量单质硫. 表面硫不能固定, 在初始循环阶段, 其放电中间产物逐渐向电解液溶解流失, 并在充电过程中产生 Shuttle 效应, 导致前 5 周充放电效率逐渐下降. 随着表面硫的完全溶解流失和溶液中多硫离子的逐渐失活, 电极的循环效率又逐渐上升, 并在 23 周后达到稳定. 由于介孔碳孔结构有效限制了处于其中硫的放电中间产物的溶解流失, 在后续循环中, 电极表现出高的充放电效率.

图 6 为 S/C 复合电极在 800 mA/g 电流密度下的循环性能曲线. 图中显示, 电极的容量变化与图 5 所示的充放电效率变化趋势基本一致. 初始循环阶段, 电极放电容量逐渐衰减. 循环 5 周后, 容量又逐渐回升, 并于 20 周后基本趋于稳定, 达到 850 mAh/g 以上. 以 800 mA/g 电流密度循环 100 周后, 电极容量仍保持在 800 mAh/g 以上, 充分表明该复合材料具有较强的大电流充放电性能和良好的循环性能.

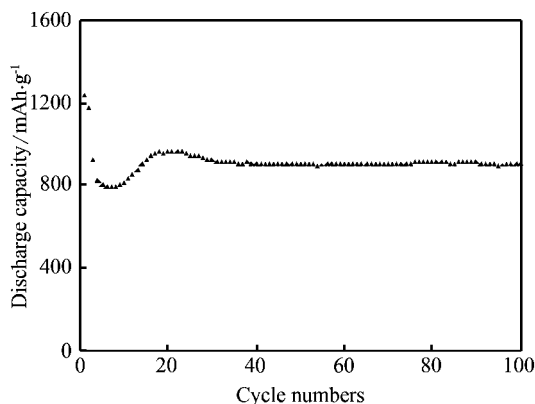


图 6 S/C 复合电极在 800 mA/g 电流密度下的循环性能曲线

Fig. 6 The cycling performances of S/C composite electrode at current density of 800 mA/g

3 结 论

TMB 扩孔的介孔碳具有高的比表面积和丰富的孔结构, 可有效提高单质硫的电化学活性及其循环稳定性.

参考文献 (References):

[1] Dean J A. Lange's handbook of chemistry [M]. 3rd ed.

- New York: McGraw-Hill; 1985. 3-5.
- [2] Rauh R D ,Abraham K M ,Pearson G F ,et al. A lithium/dissolved sulfur battery with an organic electrolyte [J]. *Electrochem Soc* ,1979 ,126 (4) :523-527.
- [3] Yuan L X ,Feng J K ,Ai X P ,et al. Improved discharge-ability and reversibility of sulfur cathode in a novel ionic liquid electrolyte [J]. *Electrochemistry Communications* 2006 8:610-614.
- [4] Jae-Won Choi ,Jin-Kyu Kim ,Gouri Cheruvally ,et al. Rechargeable lithium/sulfur battery with suitable mixed liquid electrolytes [J]. *Electrochimica Acta* ,2007 ,52: 2075-2082.
- [5] Jinlin Wang ,Jun Yang ,Chunrong Wan ,et al. Sulfur composite cathode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *Adv Funct Mater* 2003 ,13 (6) :487.
- [6] Jiulin Wang ,Yaowu Wang ,Xiangming He ,et al. Electrochemical characteristics of sulfur composite cathode materials in rechargeable lithium batteries [J]. *Journal of Power Sources* 2004 ,138:271-273.
- [7] Lai C ,Gao X P ,Zhang B ,et al. Synthesis and electrochemical performance of sulfur/highly porous carbon composites [J]. *J Phys Chem C* ,2009 ,113 (11) :4712-4716.
- [8] Xiulei Ji ,Kyu Tae Lee ,Linda F Nazar. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries [J]. *Nature Material* 2009 8:500.
- [9] Zhao Dongyuan ,Feng Jianglin ,Huo Qisheng ,et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom Pores [J]. *Science* ,1998 ,279:548.
- [10] Shinae Jun ,Sang Hoon Joo ,Ryong Ryoo ,et al. Synthesis of New ,Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure [J]. *J Am Chem Soc* ,2000 ,122 (43) :10712.
- [11] Zhao Dongyuan ,Huo Qisheng ,Feng Jianglin ,et al. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered hydrothermally stable ,mesoporous silica structures [J]. *J Am Chem Soc* ,1998 ,120 (24) :6024-6036.
- [12] Wang J ,Chew S Y ,Zhao Z W ,et al. Sulfur-mesoporous carbon composites in conjunction with a novel ionic liquid electrolyte for lithium rechargeable batteries [J]. *Carbon* 2008 46:229-235.
- [13] Jeong S S ,Lim Y T ,Choi Y J ,et al. Electrochemical properties of lithium sulfur cells using PEO polymer electrolytes prepared under three different mixing conditions [J]. 2007 ,174:745-750.
- [14] Jung Y ,Kim S ,New approaches to improve cycle life characteristics of lithium-sulfur cells [J]. *Electrochem Commun* 2007 9 (2) :249.

Preparation and Characterization of Sulfur/Mesoporous Carbon Composite Cathodes

ZHANG Wen-hua , CHEN Yao , AI Xin-ping* , CAO Yu-liang
(College of Chemistry and Molecular Sciences ,Wuhan University ,Wuhan 430072 ,China)

Abstract: A sulfur/mesoporous carbon composite was prepared by thermally treating a mixture of sublimed sulfur and mesoporous carbon. The microstructure of the mesoporous carbon was characterized by BET analysis and X-ray diffraction (XRD). The electrochemical performance of the S/C composite as cathode materials was evaluated by the galvanostatic method. The results confirmed that the mesoporous carbon could not only greatly enhance the electrochemical activity of sulfur electrode but also effectively confine the diffusion of dissolved polysulfides in organic electrolyte. As a result the S/C composites showed high capacity good cycle performance and excellent rate capability. The specific capacity of the S/C composite was more than 1200 mAh/g for the first discharge and remained at 800 mAh/g after 100 cycles even at a high current density of 800 mA/g.

Key words: lithium-sulfur rechargeable battery; mesoporous carbon; S/C composite materials; cycling stability